

17 T

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

WIPO	PCT
REC'D 17 JAN 2001	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		Le A 33 062-WO KM	
WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)		Internationales Aktenzeichen	
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)		PCT/EP99/08182	
28/10/1999		Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK	
Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		C08L57/00	
10/11/1998		Anmelder	
BAYER AKTIENGESellschaft et al.			

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I	<input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts
II	<input type="checkbox"/> Priorität
III	<input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV	<input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
V	<input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
VI	<input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen
VII	<input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
VIII	<input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags		02/05/2000	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:		Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	
Bevollmächtigter Bediensteter		Simmerl, R Tel. Nr. +49 89 2399 8515	
Datum der Fertigstellung dieses Berichts		12.01.2001	





**INTERNATIONALER VORLÄUFER
PRÜFUNGSSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08182

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmelder auf eine Anforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.):
- Beschreibung, Seiten:**

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen:sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfindersichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	Nein: Ansprüche	1-16
Erfindersiche Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	Nein: Ansprüche	1-16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	Nein: Ansprüche	1-16

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zu Abschnitt V.:

1. Da in Anspruch 1 der Aggregatzustand der Polymere nicht näher spezifiziert ist, jeglicher Form vorliegen können, z.B. als Lösungen, Latices oder auch als Feststoffe.

2. Der Gegenstand der Ansprüche ist nicht mehr neu (Art. 33(2) PCT), da die beschriebenen Homo- und/oder Copolymerisate bereits bekannt sind.

- 2.1. Die Anmelderin erwähnt auf Seite 1 der Beschreibung (Zeilen 17-27) Polymerlatices, bei denen durch Filtration die Grobannteile entfernt wurden. Im Hinblick auf die darin zitierten Druckschriften ist derzeit nicht ersichtlich, worin die Neuheit des Anmeldungsgegenstandes begründet sein könnte.

- 2.2. Homo- und/oder Copolymerisate ohne Grobannteile sind aber auch aus dem Stand der Technik bekannt. Die darin beschriebenen Polymere sind wesentlich kleiner als die anmeldungsgemäßen Grobannteile; ein Hinweis auf erheblich größere Teilchen, d.h. Grobannteile im Sinne der Anmeldung, ist den entsprechenden Dokumenten nicht zu entnehmen:

- D1: US-A-3 509 238, Anspruch 1 in Verbindung mit Spalte 2, Zeilen 23-27;
D2: US-A-3 928 494, Beispiel 1, Part A und B;
D3: EP-A-0 535 908, Anspruch 1 und die Beispiele;
D4: EP-A-0 634 445, Anspruch 1 in Verbindung mit den Beispielen und Seite 10, Zeilen 4-7;
D5: EP-A-0 460 973, Anspruch 1 und "Synthetic Example(s)" 1-3;
D6: Lorenz et al., Kautschuk + Gummi Kunststoffe 42 (12), 1989, Seiten 1101-1106; Tabelle 1, sowie die Abbildungen 3-6;
D7: Ham, Vinyl Polymerization II, Seiten 103-112 (1969): siehe insbesondere die Tabellen 1.4 und 1.5, worin die Teilchengrößen von monodispersen Polystyrolen angegeben sind. Es dürfte auszuschließen sein, daß diese Standardlösungen noch andere Teilchen enthalten, die wesentlich größer sind als die angegebenen.

3. Erfindersche Tätigkeit (Art. 33(3) PCT): nicht gegeben, da der Anmeldungs-
gegenstand nicht neu ist.
4. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT): gegeben

PCT

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LE A 33 062		WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Researcherberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/08182		Internationales Anmeldedatum 28/10/1999 (Tag/Monat/Jahr)	
Anmelder BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT et al.		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/08182	

Dieser internationale Researcherbericht wurde von der internationalen Researcherbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Researcherbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.
Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

thermoplastische harze mit niedrigem grobkorn-anteil

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Researcherberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.
- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08157/00 C08155/02

IPK 7 C08L57/00 C08L55/02 C08L67/02 C08L69/00 C08F27/02 C08F6/22 //((C08L69/00,57:00),(C08L67/02,57:00),(C08L55/02,57:00)

B. RECHERCHES GÉBRIÈTES

IPK 7 C08L C08F
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

US 3 509 238 A (AUBREY NORMAN E ET AL)	28. April 1970 (1970-04-28)	Spatte 2, Zeile 23-25	----	
US 3 928 494 A (ALIBERTI VINCENT A)	23. Dezember 1975 (1975-12-23)	Spatte 7, Zeile 60 - Zeile 65 Spatte 8, Zeile 15 - Zeile 16	----	
EP 0 535 908 A (GEN ELECTRIC)	7. April 1993 (1993-04-07)	Seite 11, Zeile 26 - Zeile 29	----	
EP 0 634 445 A (DOW CHEMICAL CO)	18. Januar 1995 (1995-01-18)	Seite 10, Zeile 4 - Zeile 7; Beispiele A-6,L,N; Tabelle 1	----	
			-/--	
1,6-9	1,7,8,	14-16	1,11-13,	16
			1,7,12,	14-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<p>• Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>„A“ : Veröffentlichungen, die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>„E“ : älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>„L“ : Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erkennen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechenzweck genannten Veröffentlichung beigegeben werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt)</p> <p>„O“ : Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>„P“ : Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>• „T“ : Spätere Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist; und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>• „X“ : Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindendenscher Tätigkeit beruhen betrachtet werden</p> <p>• „Y“ : Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt)</p> <p>• „Z“ : Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
---	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
---	---

24. März 2000

27/04/2000

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Schueler, D

Kategorie		Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.	
X		LORENZ ET AL: "bestimmung der teilchengrößenverteilung wäßriger kautschuk und gummi - kunststoffe", Bd. 42, Nr. 12, 1989, Seiten 1101-1106, XP002133882 DR. ALFRED HUTHIG VERLAG GMBH. HEIDELBERG, DE ISSN: 0948-3276 Abbildung 6		1-6	
X		ELISSEEVA, IVANCHEV, KUCHANOV, LEBEDEV: "emulsion polymerization", CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK US XP002133883 Seite 114 -Seite 122; Abbildung 3.15		1-6	
X		HAM: "vinyl polymerization II" 1969, MARCEL DEKKER, NEW YORK US XP002133884 Seite 103 -Seite 113; Tabelle 1.5		1-6	
X		EP 0 460 973 A (NIPPON PAINT CO LTD) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) synthesis examples 1-3		1-7	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
/EP 99/08182

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

US 3509238	A	DE 1745097 A ES 337359 A FR 1537704 A GB 1178044 A	30-03-1972 01-06-1968 14-01-1970
------------	---	---	--

US 3928494	A	CA 1039439 A JP 1199789 C JP 49103950 A JP 57022064 B	26-09-1978 05-04-1984 02-10-1974 11-05-1982
------------	---	--	--

EP 0535908	A	CA 2077845 A JP 5209115 A	02-04-1993 20-08-1993
------------	---	------------------------------	--------------------------

EP 0634445	A	BR 9402276 A CA 2127894 A DE 69419986 D DE 69419986 T ES 2134322 T JP 7149995 A	14-03-1995 15-01-1995 16-09-1999 23-12-1999 01-10-1999 13-06-1995
------------	---	--	--

EP 0460973	A	JP 2910863 B JP 4041565 A	23-06-1999 12-02-1992
------------	---	------------------------------	--------------------------

Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08182		International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)	Priority date (day/month/year) 10 November 1998 (10.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 57/00, 55/02, 67/02, 69/00, C08F 279/02, 6/22, C08L 69/00			
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of _____ sheets.	

3. This report contains indications relating to the following items:	<input checked="" type="checkbox"/> I Basis of the report
	<input type="checkbox"/> II Priority
	<input type="checkbox"/> III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
	<input type="checkbox"/> IV Lack of unity of invention
	<input checked="" type="checkbox"/> V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
	<input type="checkbox"/> VI Certain documents cited
	<input type="checkbox"/> VII Certain defects in the international application
	<input type="checkbox"/> VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 May 2000 (02.05.00)	Date of completion of this report 12 January 2001 (12.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Translation
0500
89/831097

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

☐ the international application as originally filed☒ the description:

pages

1-35

, as originally filed

pages

, filed with the demand

pages

, filed with the letter of

☒ the claims:

pages

1-16

, as originally filed

pages

, as amended (together with any statement under Article 19

pages

, filed with the demand

pages

, filed with the letter of

☐ the drawings:

pages

, as originally filed

pages

, filed with the demand

pages

, filed with the letter of

☐ the sequence listing part of the description:

pages

, as originally filed

pages

, filed with the demand

pages

, filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language

which is:

the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

contained in the international application in written form.

filed together with the international application in computer readable form.

furnished subsequently to this Authority in written form.

furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages☐ the claims, Nos.☐ the drawings, sheets/fig

5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement	Novelty (N)	Claims	1-16	NO	YES
Inventive step (IS)	Claims	1-16	NO	YES	
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES	NO	
Claims	Claims	1-16	NO	YES	

1. Since Claim 1 does not specify the state of aggregation of the polymers in more detail, it is assumed for the purposes of the present examination that the polymers can be present in any form, for example as solutions, lattices or solid matter.

2. The subject matter of the claims is no longer novel (PCT Article 33(2)), since the homo- and/or copolymers described are already known.

2.1. The applicant refers on page 1 of the description (lines 17-27) to polymer lattices from which the coarse particles were removed by means of filtration. In view of the documents cited in that part of the description, it is not currently clear on what features the novelty of the application subject matter could be established.

2.2. Homo- and/or copolymers without coarse particles are also known from the prior art. The polymers described therein are substantially smaller than the coarse particles as per the application; the corresponding documents do not suggest considerably larger particles, that is coarse particles in the

sense of the application:

D1: US-A-3 509 238, Claim 1 in combination with column 2, lines 23-27;

D2: US-A-3 928 494, Example 1, Parts A and B;

D3: EP-A-0 535 908, Claim 1 and the examples;

D4: EP-A-0 634 445, Claim 1 in combination with the

examples and page 10, lines 4-7;

D5: EP-A-0 460 973, Claim 1 and "Synthetic

Example(s)" 1-3;

D6: Lorenz et al., Kautschuk + Gummi Kunststoffe 42

(12), 1989, pages 1101-1106: Table 1 and

Figures 3-6;

D7: Ham, Vinyl Polymerization II, pages 103-112

(1969): see in particular Tables 1.4 and 1.5,

which specify the particle sizes of mono-

disperse polystyrenes. It would appear to be

ruled out that these standard solutions contain

other particles that are substantially larger

than those indicated.

3. Inventive step (PCT Article 33(3)): not established, since the subject matter of the application is not novel.

4. Industrial applicability (PCT Article 33(4)): established.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To: BAYER AKTIENGESellschaft D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE		Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)
IMPORTANT NOTIFICATION		Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM
International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)	International application No. PCT/EP99/08182	

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		Name and Address EITEL, Alfred Bahnhofstrasse 15 D-41539 Dormagen Germany
State of Nationality DE	State of Residence DE	Telephone No.
Facsimile No.		Teletypewriter No.
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input checked="" type="checkbox"/> the residence		
State of Nationality DE	State of Residence AT	Telephone No.
Facsimile No.		Teletypewriter No.
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:		BAYER AKTIENGESellschaft D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE
Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)		
Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM		
International application No. PCT/EP99/08182		International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)
IMPORTANT NOTIFICATION		

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input checked="" type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		Name and Address ZOBEL, Michael Linnicher Strasse 10 D-40547 Dusseldorf Germany	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence		Name and Address ZOBEL, Michael Schirmer Strasse 18 50823 Köln Germany	
3. Further observations, if necessary:		Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.	
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other: <input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned		Telephone No.: (41-22) 338.83.38 Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 Authorized officer Peggy Steunenberg	

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
BAYER AKTIENGESellschaft D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE
(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

PCT

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM	International application No. PCT/EP99/08182
IMPORTANT NOTIFICATION		International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		Name and Address HAUERTMANN, Hans-Bernhard Bahnhofstrasse 37 D-41539 Dormagen Germany Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.
State of Nationality DE	State of Residence DE	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence		Name and Address HAUERTMANN, Hans-Bernhard Kornblumenweg 1 D-41539 Dormagen Germany Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.
State of Nationality	State of Residence	

3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:
BAYER AKTIENGESellschaft
D-51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)	25 April 2001 (25.04.01)
Applicant's or agent's file reference	Le A 33 062-WO KM
International application No.	PCT/EP99/08182
International filing date (day/month/year)	28 October 1999 (28.10.99)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the agent
<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the common representative

Name and Address	
EICHENAUER, Herbert	
Gustav-Heinemann-Strasse 3	
D-41538 Dormagen	
Germany	
State of Nationality	DE
State of Residence	DE
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teletprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address	
EICHENAUER, Herbert	
Gustav-Heinemann-Strasse 3	
41539 Dormagen	
Germany	
State of Nationality	
State of Residence	
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teletprinter No.	

3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the International Searching Authority
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:
BAYER AKTIENGESellschaft D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM	International application No. PCT/EP99/08182
IMPORTANT NOTIFICATION		
International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)		

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor
<input type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address EITEL, Alfred Bahnhofstrasse 15 D-41539 Dormagen Germany	
Telephone No.	Facsimile No.
Teleprinter No.	
State of Nationality DE	State of Residence DE

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input checked="" type="checkbox"/> the residence	
Name and Address EITEL, Alfred Siegertsdorf 76 A-8222 St. Johann Austria	
Telephone No.	Facsimile No.
Teleprinter No.	
State of Nationality DE	State of Residence AT

3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the International Searching Authority
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To: Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C. 20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE		Date of mailing (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	
Applicant's or agent's file reference Le A 33 062-WO KM		International application No. PCT/EP99/08182	
Priority date (day/month/year) 10 November 1998 (10.11.98)	International filing date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)		
Applicant ZOBEL, Michael et al			

1. The designated Office is hereby notified of its election made: <input checked="" type="checkbox"/> in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on: 02 May 2000 (02.05.00) <input type="checkbox"/> in a notice effecting later election filed with the International Bureau on: _____		2. The election <input checked="" type="checkbox"/> was <input type="checkbox"/> was not made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).	
---	--	---	--

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Pascal Pirou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :

C08L 57/00, 55/02, 67/02, 69/00, C08F
279/02, 6/22 // (C08L 69/00, 57:00)
(C08L 67/02, 57:00) (C08L 55/02, 57:00)

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

18. Mai 2000 (18.05.00)
not sr

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/08182

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 51 676.2
10. November 1998 (10.11.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER
AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZOBEL, Michael
[DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547
Düsseldorf (DE); WITTMANN, Dieter [DE/DE];
Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Lev-

erhusen (DE); EICHENAUER, Herbert [DE/DE];
Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41538 Dormagen (DE);
EITEL, Alfred [DE/DE]; Bahnhofstrasse 15, D-41539
Dormagen (DE); BECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse
51, D-41540 Dormagen (DE); KELLER, Bernd [DE/DE];
Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE); HAUERTMANN,
Hans-Bernhard [DE/DE]; Bahnhofstrasse 37, D-41539
Dormagen (DE); ROSE, Dorothy [DE/DE]; Im Dauenenthal
3, D-41539 Dormagen (DE).

(54) Title: THERMOPLASTIC RESINS WITH A LOW PROPORTION OF COARSE PARTICLES

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE HARZE MIT NIEDRIGEM GROBKORN-ANTEIL

(57) Abstract

The invention relates to homopolymers and/or copolymers containing < 100 ppm coarse particles with a particle diameter of between 200 and 500 µm, to thermoplastic moulding materials containing said homopolymers and/or copolymers, to the use of the homopolymers and/or copolymers and moulding materials for the production of moulded parts and to the moulded parts themselves.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Homo- und/oder Copolymerisate die ≤ 100 ppm Grobanteile mit einem Teilchendurchmesser von 200 bis 500 µm enthalten, thermoplastische Formmassen enthaltend diese Homo- und/oder Copolymerisate sowie die Verwendung der Homo- und/oder Copolymerisate und der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper selber.

Le A 33 062

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CA	Kanada	IT	Italien	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	YU	Jugoslawien
CG	Kongo	KE	Kenia	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen		
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

THERMOPLASTISCHE HARZE MIT NIEDRIGEM GROBKORN-ANTEIL

Die vorliegende Erfindung betrifft Homo- und/oder Copolymerisate und thermoplastische Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften sowie deren Verwendung.

10 Thermoplastische Formmassen insbesondere solche, die Homo- und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polycarbonaten sowie Polyester enthalten, sind aus einer Vielzahl Veröffentlichungen bekannt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-Polymerisaten. Nur beispielhaft sei auf folgende Dokumente hingewiesen: DE-A-196 16 968, WO 97/40 092, EP-A-728 811, EP-A-315 868 (= US-A-4.937.285), EP-A-0 174 493 (US-A-4 983 658), US-A-5 030 675, JA-59 202 240, EP-A-0 363 608 (= US-A-5 204 394), EP-A-0 767 204, EP-A-0 611 798, WO 96/27 600, EP-A-0 754 531.

20 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Polymeralices zur Entfernung von Verunreinigungen oder Grobanteilen zu filtrieren. So wird beispielsweise in Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, Seiten 348 bis 356 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) sowie in DE-A-4 126 483 und US-A-4 747 959 die Filtration von Kautschukalices beschrieben. Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften sind aus diesem Stand der Technik nicht bekannt.

25 Aus der EP-A-0 704 488 sind thermoplastische Formmassen mit einem Teilchendurchmesser von 0,20 bis 0,35 µm bekannt. Ein Zusammenhang mit Reißdehnung, Thermostabilität, Rohlon und Kerbschlagzähigkeit ist diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß Homo- und/oder Copolymerisate zur Verfügung zu stellen, die sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Reißdehnung, der Thermostabilität, des Rohlons und

der Kerbschlagzähigkeit, sowie durch eine besonders gleichbleibende Produktqualität auszeichnen.

5 Diese Aufgabe wird durch Homo- und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Vinylmonomere") ausgewählt aus der Gruppe der einfach oder mehrfach ungesättigten Olefine, wie Ethylen, Propylen, Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kern-substituierte Styrole, Vinylcyanide, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide, C₁-C₈-Alkylacrylate und -Methacrylate, wie Methylacrylat und Methylmethacrylat, gelöst, die ≤ 100 ppm Grobanteile mit weiteren Teilchendurchmessern von 200 bis 500 μm enthalten. Besonders bevorzugt sind Grobanteile in Mengen von ≤ 50 ppm, insbesondere ≤ 10 ppm.

15 Der Grobanteil der Homo-und/oder Copolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 200 μm liegt vorzugsweise bei weniger als 1000 ppm. Besonders bevorzugt sind Grobanteile von ≤ 500 ppm, insbesondere von ≤ 100 ppm. Ganz besonders bevorzugt sind Anteile von ≤ 50 ppm.

20 Der Grobanteil der Homo- und/oder Copolymerisate liegt bei mittleren Teilchendurchmessern von 50 bis 100 μm , vorzugsweise bei ≤ 10.000 ppm. Besonders bevorzugt sind bei diesen mittleren Teilchendurchmessern Grobanteile von ≤ 5.000 ppm, insbesondere von ≤ 1000 ppm. Ganz besonders bevorzugt sind Grobanteile von ≤ 500 ppm.

25 Der mittlere Teilchendurchmesser der eingesetzten Homo- und/oder Copolymerisate liegt vorzugsweise bei 0,04 bis 1 μm , vorzugsweise bei 0,1 bis 0,6 μm .

30 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} (auch Teilchengröße genannt), ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Erfindungsgemäß werden die oben genannten Homopolymere oder Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt. Auch Mischungen verschiedener Homo- und/oder Copolymere sind geeignet.

Insbesondere kommen in Frage:

- kautschukfreie Vinylpolymere (A.1),
- kautschukhaltige Vinylpolymere, z.B. Pfropfpolymere von Vinylmonomeren auf einen Kautschuk (A.2),
- Mischungen aus kautschukfreien (A.1) und kautschukhaltigen (A.2) Vinylpolymere.

Bevorzugte Vinylpolymere A.1 sind Copolymere aus einerseits Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (A.1.1) und andererseits Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertes Maleinimid oder Mischungen (A.1.2).

Die Copolymere können vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% A.1.1 und 50 bis 2 Gew.-% A.1.2 enthalten.

Besonders bevorzugte Copolymere A.1 sind solche aus Styrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methacrylnitril, aus α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methacrylnitril sowie aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methacrylnitril.

Die bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymere, die durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymere A.1 besitzen vor-

zugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15.000 bis 200.000.

Weitere besonders bevorzugte Copolymerisate A.1 sind statisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die z.B. durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus den entsprechenden Monomeren hergestellt werden können. Ihre Zusammensetzung kann innerhalb weiterer Grenzen variiert werden. Bevorzugt enthalten sie 5 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrideinheiten.

10

Anstelle von Styrol können diese Polymerisate auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

15

Die kautschukhaltigen Vinylpolymerisate A.2 umfassen z.B. Ptfopf(co)polymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat, C1-C8-Alkylacrylate und -methacrylate. Solche Polymerisate sind z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben. Im allgemeinen sind die Polymerisate A.2 partiell vernetzt und besitzen im allgemeinen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%.

25

Bevorzugte kautschukartige Vinylpolymerisate A.2 sind Ptfopfopolymerisate aus:

A.2.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-% Teilen, einer Mischung aus

- A.2.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester oder Mischungen dieser Verbindungen und
- A.2.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester, Maleinsäuranhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- A.2.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teile Kautschuk-Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.
- 15 Bevorzugte Pfropfpolymerisate A.2 sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Alkylacrylaten oder -Methacrylaten geftropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-A-3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen geftropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.
- 20 Besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-A-3 644 574) und in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.
- 25 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Pfropfkautschuke mit Kautschukgehalten von mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 55 Gew.-%.
- 30 Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate A.2 sind erhältlich durch Pfropfpolymerisation von

- 30 Bei der Pftropfpolymerisation werden die Pftropfmonomeren bekanntlich nicht vollständig auf die Pftropfgrundlage polymerisiert; erfindungsgemäß schließen Pftropfpolymerisate A.2 aber Produkte ein, die durch Polymerisation der Pftropfmonomere in Gegenwart der Pftropfgrundlage gewonnen werden.
- 25 Bevorzugt ist Polybutadien.
- 20 Das Butadienpolymerisat β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, C1-C4-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Vinyltester und/oder Vinylether) enthalten.
- 15 Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.
- 10 Im allgemeinen beträgt der Gelanteil der Pftropfgrundlage β mindestens 20 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pftropfgrad G 0,15 bis 0,55.
- 5 α . 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pftropfpolymerisat A.2, von Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder von 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%; bezogen auf Gemisch, Acrylnitril, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol oder kernsubstituierte Styrole oder eine Mischung daraus (als Pftropfaufgabe A.2.1) auf β . 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pftropfpolymerisat A.2, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten (als Pftropfgrundlage A.2.2).

Weitere besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind Pfropfpolymerisate aus

1. 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf A.2, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage A.2.2 und
- 5 5. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf A.2, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, als Pfropfmonomere A.2.1.

- 10 Die Acrylatkautschuke der Polymerisate A.2 sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf 1, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C1-C12-Alkylester, vorzugsweise C1-C8-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C1-C8-Alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat,
- 15 sowie Mischungen dieser Monomeren.

- 20 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylben-
- 25 zole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage 1.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage 1 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C1-C6-Alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage 1 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß A.2.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage A.2.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pffropfpolymerisate A.2 können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Erfindungsgemäß werden die Homo- und/oder Copolymerisate mittels Filtration erhalten. Die Filtration wird hierbei vorzugsweise drucklos durchgeführt.

- Erfindungsgemäß wird eine Filtration über einen Filter mit einer mittleren Maschenweite von $\leq 200 \mu\text{m}$ bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Maschenweiten von $\leq 150 \mu\text{m}$. Höchst bevorzugt sind Maschenweiten von $\leq 100 \mu\text{m}$.
- Es ist weiterhin bevorzugt, daß die mittlere Maschenweite $50 \mu\text{m}$ nicht unterschreitet; denn bei zu geringen Maschenweiten besteht die Gefahr zu hoher Scherkräfte. Zudem wird die Filtrationsgeschwindigkeit so verlangsamt, daß der Zeitaufwand zu hoch bzw. der Durchsatz zu stark vermindert wird.
- Für die Filter kommen alle bekannten Materialien in Betracht. Hierzu zählen beispielsweise Metalle oder Gewebe aller Art.
- Die mittels der beschriebenen Filtration hergestellten erfindungsgemäßen Homo- und/oder Copolymerisate zeichnen sich durch eine signifikante Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften aus. Insbesondere sind die Reißdehnung, der Rohron, die Thermostabilität und die Kerschlagzähigkeit in einem nicht vorhersehbaren Maß verbessert. Zudem weisen sie eine überraschend gleichbleibende Produktqualität auf.
- Erfindungsgemäß können die beschriebenen Homo- bzw. Copolymerisate teilweise durch andere Thermoplaste ersetzt werden. Die anderen Thermoplaste sind vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem Thermoplasten der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyalkylen-terephthalate, und übliche (Co)Polymerisate gemäß der oben beschriebenen Komponente A.1, jedoch ohne den erfindungsgemäßen Grobanteil von Teilchen.
- Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe der Flammschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinsteilige anorganische Verbindungen und Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

Die thermoplastischen Formmassen enthalten vorzugsweise

A. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% Teile der erfindungsgemäßen Homo- und/oder Copolymerisate,

B. 40 bis 99, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% Teile Polycarbonate und/oder Polyestercarbonate,

C. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% Teile Copolymerisate aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrol oder Mischungen davon und Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C1- α -alkylester, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleiminiden oder Mischungen davon,

D. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% Teile Polyalkylen-terephthalat.

Die Summe aller Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen ergibt 100.

20 Ein Teil der Komponente A kann auch durch übliche ABS-Polymerisate ersetzt werden.

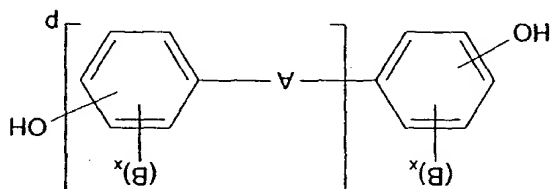
25 Geeignete Polycarbonate und/oder Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

30 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Di-phenolen mit Kohlen säurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aroma-

tischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendungs von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

5

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polycarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



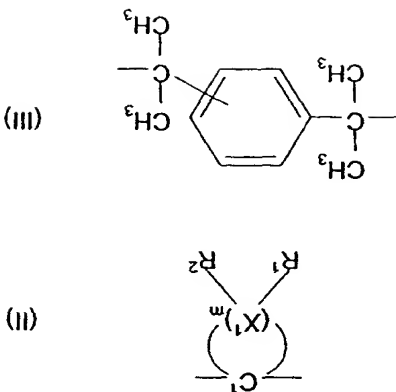
10

wobei

A eine Einfachbindung, C1-C5-Alkylen, C2-C5-Alkyliden, C5-C6-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, C6-C12-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenefalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

15

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- 5 p 1 oder 0 sind, und
- R¹ und R² für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 10 X¹ Kohlenstoff und
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R¹ und R² gleichzeitig Alkyl sind.
- 15 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.
- 20 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 30 Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

5

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

20

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verarbeitet sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

25

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach Literaturbe-

30

- kannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copoly-carbonate wird z.B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.
- 5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Tere-phthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.
- 15 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.
- 20 Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlen-säurehaloge-nid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.
- 25 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kom-men außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.
- 30 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäurechloride.
- Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbon-säuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (s. dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäurechloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl]-isopropyl)-phenoxymethan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

5

10

15

20

25

30

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

5 Die Polycarbonate können auch teilweise durch Polyester ersetzt werden.

Bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate. Diese sind Reaktionsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen und cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch), Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäure und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylen- glykol und/oder Butandiol-1,4-Reste. Neben Terephthalsäureresten sind 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von

Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbon- säure, Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain- oder Cyclohexandiesigsäure. Neben Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Resten sind 0 bis 20 Mol-% anderer alipha-

tischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C- Atomen enthalten, z.B. Reste von Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi- methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethyl- propandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxyphenyl)-propan, 2,4-Di- hydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan

und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylen-terephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie in DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitinsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

10 Besonders bevorzugt sind Polyalkylen-terephthalate, die allein aus Terephthal säure (oder deren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. deren Dialkylestern) und Ethandiol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind sowie deren Mischungen.

15 Bevorzugte Polyalkylen-terephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Diole hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate. In den Copolyestern können die verschiedenen Diolreste in Form von Blöcken oder statistisch verteilt vorliegen.

20 Die Polyalkylen-terephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,4 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Tl.) bei 25°C.

25 Ferner können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen Flammschutzmittel enthalten. Dabei sind sowohl halogenhaltige als auch halogenfreie Verbindungen geeignet. Die Flammschutzmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 35, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten A-D, zugesetzt werden.

30 Geeignete Halogenverbindungen sind organische Chlor- und/oder Bromverbindungen, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen

stabil sind, so daß keine korrosiven Gase freigesetzt werden und die Wirksamkeit dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Halogenhaltige Verbindungen sind beispielsweise

5

1. Chlorierte und bromierte Diphenyle, wie Octachlordiphenyl, Decachlordiphenyl, Octabromdiphenyl, Decabromdiphenyl.

10

2. Chlorierte und bromierte Diphenylether, wie Octa- und Decachlordiphenylether und Octa- und Decabromdiphenylether.

3. Chloriertes und bromiertes Phthalsäureanhydrid und seine Derivate, wie Phthalimide und Bisphthalimide, z.B. Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrabromphthalimid, N,N'-Ethylen-bis-tetrachlor- und N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, N-Methylen-tetrachlor- und N-Methylen-tetrabromphthalimid.

15

4. Chlorierte und bromierte Bisphenole, wie 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20

5. 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2 bis 20.

25

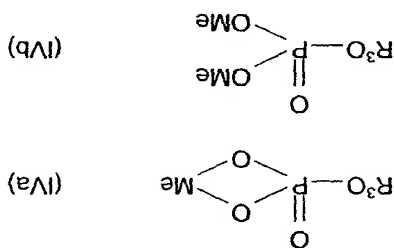
Bromverbindungen werden gegenüber den Chlorverbindungen bevorzugt und halogenfreie Verbindungen gegenüber diesen.

30

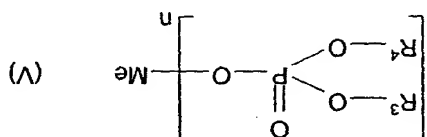
Vorzugsweise als Flammschutzmittel geeignet sind alle üblicherweise hierfür verwendeten Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphinoxide und Derivate von Säuren des Phosphors und Salze von Säuren und Säurederivaten des Phosphors.

Bevorzugt werden Derivate (z.B. Ester) von Säuren des Phosphors und deren Salze, wobei Säuren des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphonsäure, phosphorhige Säure, auch jeweils in dehydratisierter Form einschließt, Salze bevorzugt Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren sind und auch deren Derivate (beispielsweise teilveresterter Säuren) eingeschlossen sind.

Als Phosphorverbindungen geeignet sind z. B. Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (IVa) und (IVb),



oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (V)



worin

R^3 und R^4 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C1-C24-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C1-C10-Alkyl substituiertes C5-C6-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl oder C7-C12-Aralkyl bedeuten, oder im Falle der Formel (V) R^3 und R^4 gemeinsam eine Alkyl-Kette bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. und 3. Hauptgruppe und VIII, IB und IIB der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und

n durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird.

R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C_1 - C_{15} , insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C_1 - C_6 , insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl (wie Benzyl).

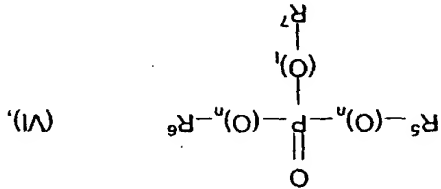
10 Als Metalle Me sind Metalle aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe bevorzugt.

Besonders bevorzugt steht Me für Mg, Ca, Ba, Bor, Al oder Zn.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsverfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Verfahren, ausgehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A-0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).

20

Weiterhin sind als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen der Formel (VI) geeignet,



in der

25

R^5 , R^6 und R^7 unabhängige voneinander ein gegebenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl oder ein gegebenfalls halogeniertes und/oder alkylisiertes C_5 - oder C_6 -

Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkylisiertes und/oder aralkylisiertes C₆-C₃₀-Aryl, und

"n" und "l" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

5

Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 beschrieben.

10

Gegebenenfalls halogenierte C₁-C₈-Alkylreste gemäß (VI) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlor-ethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

15

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C₅-oder C₆-Cycloalkyle gemäß (VI) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C₅- oder C₆-Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

20

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C₆-C₃₀-Arylreste gemäß (VI) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorophenyl, Pentabromophenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

25

Bevorzugt stehen R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl oder Naphthyl. Besonders bevorzugt stehen R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl.

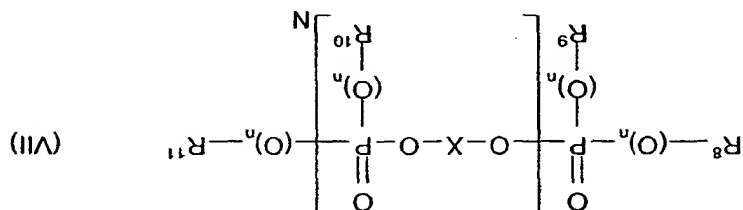
30

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen gemäß Formel (VI) sind z.B. Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat,

Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methylphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäuredipentylester und Phenylphosphonsäurediethylester.

Geeignete Flammschutzmittel sind auch dimere und oligomere Phosphate, wie beispielsweise in der EP-A-0 363 608 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Flammschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) enthalten,



In der Formel stehen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} , unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls halogeniertes C1-C8-Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl oder C7-C12-Aralkyl.

Bevorzugt stehen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für C1-C4-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C1-C4-alkyl. Die aromatischen Gruppen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C1-C4-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (VII) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (I) ab. Besonders bevorzugt sind Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivate.

n in der Formel (VII) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

5 N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

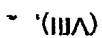
10 Einsetzbar sind auch Mischungen aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (VI) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen wie in EP-A-363 608 beschrieben sowie Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

15 Monophosphorverbindungen der Formel (VI) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

20 Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (VII) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

30 Die genannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-363 608, EP-A-640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Phosphazene gemäß Formel (VIII) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (IX)



R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C1- bis C6-Alkyl oder C1-C8-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C5- bis C6-Cycloalkyl, C6- bis C20-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C6- bis C20-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxyl, Naphthylloxy, oder C7-C12-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C4-alkyl, steht,

steht.

20 Propoxyphosphazen, Phenoxyposphazen, Methylphenoxyposphazen, Aminophos-
phazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyposphazen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (VIII) und (IX) können verschieden sein.

- 5 Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A-728 811, DE-A-1 961 668 und WO 97/40 092 beschrieben.

- 10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen vorzugsweise 0,05 bis 5, besonders bevorzugt 0,1 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse, fluorierte Polyolefine enthalten. Geeignete fluorierte Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C. Ihre Fluorgehalte betragen vorzugsweise 65 bis 76, insbesondere 70 bis 76 Gew.-%. Ihre mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ betragen im allgemeinen 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisa-

te.

- 20 Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

- 30 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale

5 bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z.B. US-Patent 2 393 967.) Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

10 Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate. Sie haben eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropylpolymerisate C eingesetzt.

15 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

20 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können ferner feinstellige anorganische Verbindungen enthalten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmenge. Diese können vorzugsweise aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium bestehen.

30 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulflide, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

- Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, Si, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silicate, Mg-Silicate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.
- 10 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.
- 15 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugemessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.
- Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.
- 20 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, die CoFällung von Dispersionen der oben beschriebenen Komponenten der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.
- 25

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.
- 5 Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.
- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Die Bestandteile können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden. In speziellen Fällen kann es günstig sein, aus den niedermolekularen Additiven und den Magnesium-Aluminium-Silikaten Vormischungen herzustellen.
- 20 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.
- 25 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro- und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.
- 30

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenaussteile für Schienenfahrzeuge (FR)

2. Radkappen

3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten

4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung

5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke

6. Massageräte und Gehäuse dafür

7. Spielfahrzeuge für Kinder

8. Flächige Wandelemente

9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen

10. Heckspoiler

11. Wärmeisolierte Transportbehälter

12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren

13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen

14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen

15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser

16. Gehäuse für Gartengeräte

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

Beispiele

Komponente A

5 A1 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

10

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm beträgt 3800 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

15

A2 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,35 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm beträgt 4100 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

25

A3

Erfindungsgemäßes Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen

30

vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm des erfindungsgemäßen Ptfropolymerisats ist kleiner 50 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

A4

10 Erfindungsgemäßes Ptfropolymerisat von 40 Gew.-%-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-%-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,35 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15 Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm des erfindungsgemäßen Ptfropolymerisats ist kleiner 50 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

Komponente B

20 Lineares Polycarbonat auf der Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252 gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente C

25 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A-C erfolgt auf einem 3-l-Innenkneten. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 1801 A an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm bei Raumtemperatur.

Die Reißdehnung DR wird im Rahmen der Bestimmung des Zug-E-Moduls nach Methode ISO 527 an F3 Schulterstäben bestimmt.

10

Der Yellowness Index wird nach ASTM D 1925 bestimmt.

Bei der Thermostabilität werden Musterplättchen (60x40x2 mm) bei einer Werkzeugtemperatur von 80°C und einer Massestemperatur von 260 bis 300°C gespritzt. Die Massestemperatur wird in 10°C Schritten durchlaufen; die Verweilzeit der Masse im Zylinder beträgt 6 min.

15

Es erfolgt eine visuelle Beurteilung der Oberfläche nach folgenden Kriterien:

Symbol	Beurteilung
0	nicht geprüft
1	i.o., glatte Oberfläche, keine Aufrisse
2	Spuren von Zersetzung, glatte Oberfläche, kleine, noch erkennbare Aufrisse
3	Minimale Zersetzung, glatte Oberfläche, bis 5 blasige Aufrisse
4	Leichte Zersetzung, glatte Oberfläche, 5 bis 10 blasige Aufrisse
5	Mittlere Zersetzung, augensichtbare blasige Oberfläche, etwa zur Hälfte noch glatt
6	Starke Zersetzung, aufgerissene Oberfläche, noch glatte Stellen erkennbar
7	Sehr starke Zersetzung, Schaum-Charakter
8	Schaumbildung, spritzt aus Düse, nicht abspritzbar
15	

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2	3 (Vergleich)	4
Komponenten				
Gewichtsanteile				
A1	24,0	-	-	-
A2	-	-	24,0	-
A3	-	24,0	-	-
A4	-	-	-	24,0
B	43,0	43,0	43,0	43,0
C	33,0	33,0	33,0	33,0
Eigenschaften				
α_k (ISO 1801 A)	81,1	90,0	72,1	92,8
kJ/m^2				
DR (ISO 527) %	35,5	80,2	15,8	79,5
YI			39,40	38,84
Thermo-stabilität 260°C			2	1
Thermo-stabilität 270°C			2	2
Thermo-stabilität 280°C			3	2
Thermo-stabilität 290°C			4	4
Thermo-stabilität 300°C			6	5

U

[illegible]

Patentansprüche

1. Homo- und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der einfach oder mehrfach ungesättigten Olefine, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Vinylcyanide, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleimide, Chloropren, C1-C8-Alkylacrylate und -Methacrylate, die weniger als 100 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 200 bis 500 μ m enthalten.
2. Homo- und/oder Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 50 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 200 bis 500 μ m enthalten.
3. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 1000 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 200 μ m enthalten.
4. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 500 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 200 μ m enthalten.
5. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 10.000 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 bis 100 μ m enthalten.
6. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 5000 ppm Grobanteile mit einem Teilchendurchmesser von 50 bis 100 μ m enthalten.

30	16.	Formkörper erhältlich aus Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 13.
	15.	Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 13 zur Herstellung von Formkörpern.
25	14.	Verwendung der Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formmassen.
	13.	Thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyolefine enthalten.
20	12.	Thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie anorganische Verbindungen enthalten.
	11.	Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Flammschutzmittel enthalten.
15	10.	Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyester enthalten.
	9.	Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermoplastische Polycarbonate und/oder Polyester-carbonate enthalten.
10		
	8.	Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Pftropfpolymerisate harzbildender Vinylpolymere aus einem Kautschuk enthalten.
5	7.	Thermoplastische Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Homo- und Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

99/08182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L55/02 C08L67/02 C08L69/00 C08F279/02
C08F6/22
57:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

X	US 3 509 238 A (AUBREY NORMAN E ET AL) 28 Apr 1970 (1970-04-28) column 2, line 23-25	1, 6-9
X	US 3 928 494 A (ALIBERTI VINCENT A) 23 December 1975 (1975-12-23) column 7, line 60 - line 65 column 8, line 15 - line 16	1, 7, 8, 14-16
X	EP 0 535 908 A (GEN ELECTRIC) 7 Apr 1993 (1993-04-07) page 11, line 26 - line 29	1, 11-13, 16
X	EP 0 634 445 A (DOW CHEMICAL CO) 18 January 1995 (1995-01-18) page 10, line 4 - line 7; examples A-6, L, N; table 1	1, 7, 12, 14-16
	--- -/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * E* earlier document but published on or after the international filing date
- * T* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- * Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * Z* document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * G* document member of the same patent family in the art.

Date of the actual completion of the international search

24 March 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08182

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.

X	Lorenz et al: "bestimmung der teilchengroßenverteilung wäßriger polymerdispersionen" Kautschuk und Gummi - Kunststoffe, vol. 42, no. 12, 1989, pages 1101-1106, XP002133882 DR. ALFRED HUTHIG VERLAG GMBH. HEIDELBERG, DE ISSN: 0948-3276 figure 6	1-6
X	ELISSSEVA, IVANCHEV, KUCHANOV, LEBEDEV: "emulsion polymerization", CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK US XP002133883 page 114 -page 122; figure 3.15	1-6
X	HAM: "vinyl polymerization II" 1969, MARCEL DEKKER, NEW YORK US XP002133884 page 103 -page 113; table 1.5	1-6
X	EP 0 460 973 A (NIPPON PAINT CO LTD) 11 December 1991 (1991-12-11) synthesis examples 1-3	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 99/08182

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
--	------------------	-------------------------	------------------

US 3509238 A	28-04-1970	DE 1745097 A ES 337359 A FR 1537704 A GB 1178044 A	30-03-1972 01-06-1968 14-01-1970
--------------	------------	---	--

US 3928494 A	23-12-1975	CA 1039439 A JP 1199789 C JP 49103950 A JP 57022064 B	26-09-1978 05-04-1984 02-10-1974 11-05-1982
--------------	------------	--	--

EP 0535908 A	07-04-1993	CA 2077845 A JP 5209115 A	02-04-1993 20-08-1993
--------------	------------	------------------------------	--------------------------

EP 0634445 A	18-01-1995	BR 9402276 A CA 2127894 A DE 69419986 D DE 69419986 T ES 2134322 T JP 7149995 A	14-03-1995 15-01-1995 16-09-1999 23-12-1999 01-10-1999 13-06-1995
--------------	------------	--	--

EP 0460973 A	11-12-1991	JP 2910863 B JP 4041565 A	23-06-1999 12-02-1992
--------------	------------	------------------------------	--------------------------

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
TCT/EP 99/08182

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L57/00 C08L69/00 C08F27/02 C08L67/02 C08L69/00 C08F6/22 //((C08L69/00, 57:00), (C08L67/02, 57:00), (C08L55/02, 57:00)) Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK	
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08F	
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)	
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.	
X US 3 509 238 A (AUBREY NORMAN E ET AL) 28. April 1970 (1970-04-28) Spalte 2, Zeile 23-25	X US 3 928 494 A (ALIBERTI VINCENT A) 23. Dezember 1975 (1975-12-23) Spalte 7, Zeile 60 - Zeile 65 Spalte 8, Zeile 15 - Zeile 16
X EP 0 535 908 A (GEN ELECTRIC) 7. April 1993 (1993-04-07) Seite 11, Zeile 26 - Zeile 29	X EP 0 634 445 A (DOW CHEMICAL CO) 18. Januar 1995 (1995-01-18) Seite 10, Zeile 4 - Zeile 7; Beispiele A-6, L, N; Tabelle 1
--/--	
X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist * Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24. März 2000	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	
Bevollmächtigter Beauftragter Schueler, D	
Abmeldedatum des internationalen Rechercheberichts 27/04/2000	

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LORENZ ET AL: "bestimmung der teilchengrößenverteilung wäßriger polymerdispersionen" KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE., Bd. 42, Nr. 12, 1989, Seiten 1101-1106, XP002133882 DR. ALFRED HUTHIG VERLAG GMBH. HEIDELBERG., DE ISSN: 0948-3276 Abbildung 6 ELISSSEEVA, IVANCHEV, KUCHANOV, LEBEDEV: "emulsion polymerization", CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK US XP002133883 Seite 114 -Seite 122; Abbildung 3.15 HAM: "vinyl polymerization ii" 1969, MARCEL DEKKER, NEW YORK US XP002133884 Seite 103 -Seite 113; Tabelle 1.5 EP 0 460 973 A (NIPPON PAINT CO LTD) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) synthesis examples 1-3	1-6 1-6 1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08182

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

US 3509238 A	28-04-1970	DE 1745097 A ES 337359 A FR 1537704 A GB 1178044 A	30-03-1972 01-06-1968 14-01-1970
US 3928494 A	23-12-1975	CA 1039439 A JP 1199789 C JP 49103950 A JP 57022064 B	26-09-1978 05-04-1984 02-10-1974 11-05-1982
EP 0535908 A	07-04-1993	CA 2077845 A JP 5209115 A	02-04-1993 20-08-1993
EP 0634445 A	18-01-1995	BR 9402276 A CA 2127894 A DE 69419986 D DE 69419986 T ES 2134322 T JP 7149995 A	14-03-1995 15-01-1995 16-09-1999 23-12-1999 01-10-1999 13-06-1995
EP 0460973 A	11-12-1991	JP 2910863 B JP 4041565 A	23-06-1999 12-02-1992

